

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-126469

(43)Date of publication of application : 16.05.1995

(51)Int.Cl.

C08L 27/24
C08F290/06
C08L 51/00

(21)Application number : 05-276816

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 05.11.1993

(72)Inventor : NAKAGAWA HIDEKI
DOI TAKAO
WATANABE HIROYUKI
OZAWA SHIGEYUKI

(54) VINYL CHLORIDE-BASED RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a vinyl chloride-based resin composition composed of a chlorinated vinyl chloride resin and a specified vinyl chloride-based copolymer, having heat distortion resistance, impact resistance and high fluidity in combination, excellent in balance of the properties and useful for an industrial plate, etc.

CONSTITUTION: This resin composition is composed of (A) 100 pts.wt. chlorinated vinyl chloride resin, preferably one containing 60 to 70wt.% chloride and (B) 1 to 50 pts.wt. vinyl chloride-based copolymer composed of a copolymer between (i) vinyl chloride monomer and (ii) a macromer having a polyoxyalkylene chain. In addition, the component (B) preferably contains 2 to 40wt.% unit synthesized by polymerization of the component (ii) and the average molecular weight of the component (ii) is 500 to 15000. As the component (ii), one of compounds represented by formula I to IV [R1 and R5 are each H or a 1 to 6C alkyl; R2 is a 1 to 16C alkylene; R3 and R6 are each a 2 to 18C (halo)-alkylene; R4 and R7 are each a 1 to 8C alkyl (carbonyl); n and m are each 6 to 400; X is H, a 1 to 6C alkyl or a 1 to 8C alkylcarbonyl] is preferably used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-126469

(43)公開日 平成7年(1995)5月16日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/24	L F Z			
C 0 8 F 290/06	M R S	7442-4 J		
C 0 8 L 51/00	L K Q			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-276816

(22)出願日 平成5年(1993)11月5日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 中川 秀樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 土居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 渡辺 広行

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塩素化塩化ビニル系樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】ポリオキシアルキレン鎖を有するマクロマーと塩化ビニル単量体を共重合させて得られる塩化ビニル重合体および各種添加剤を塩素化塩化ビニル樹脂に配合した塩素化塩化ビニル系樹脂組成物。

【効果】塩素化塩化ビニル樹脂本来の強度や耐熱変形性を維持しながら、しかも流動性および耐衝撃性に優れる組成物が得られる。

【特許請求の範囲】

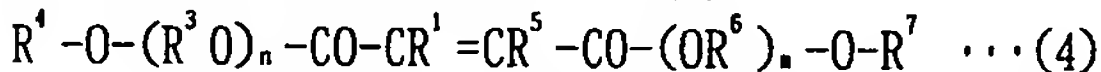
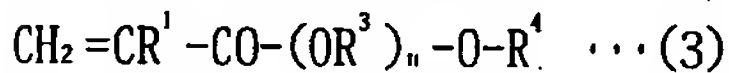
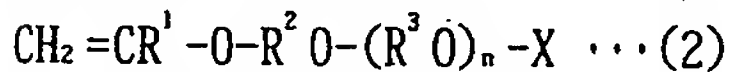
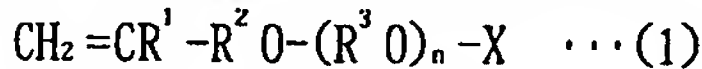
【請求項 1】塩素化塩化ビニル樹脂 100 重量部、および塩化ビニル単量体とポリオキシアルキレン鎖を有するマクロマーとの共重合体からなる塩化ビニル系共重合体 1～50 重量部、からなる塩素化塩化ビニル樹脂組成物。

【請求項 2】塩素化塩化ビニル樹脂の塩素含有量が 60～70 重量%である、請求項 1 の塩素化塩化ビニル樹脂組成物。

【請求項 3】塩化ビニル単量体とポリオキシアルキレン鎖を有するマクロマーとの共重合体が、ポリオキシアルキレン鎖を有するマクロマーの重合した単位を 2～40 重量%含む、請求項 1 の塩素化塩化ビニル樹脂組成物。

【請求項 4】ポリオキシアルキレン鎖を有するマクロマーの平均分子量が 500～15000 である、請求項 1 の塩素化塩化ビニル樹脂組成物。

【請求項 5】ポリオキシアルキレン鎖を有するマクロマーが下記一般式(1)～(4)で表される化合物から選ばれる、請求項 1 の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物。



(但し、(1)～(4)において R^1 、 R^5 は水素または炭素数 1～6 のアルキル基、 R^2 は炭素数 1～16 のアルキレン基、 R^3 、 R^6 は炭素数 2～18 のアルキレン基または炭素数 2～18 のハロアルキレン基、 R^4 、 R^7 は炭素数 1～8 のアルキル基または炭素数 1～8 のアルキルカルボニル基、 n 、 m は 6～400 の整数を示し、 X は水素、炭素数 1～6 のアルキル基または炭素数 1～8 のアルキルカルボニル基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は従来には予想されなかった耐熱変形性、耐衝撃性および高流動性を兼ね備えた塩素化塩化ビニル系組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】塩素化塩化ビニル樹脂は、耐熱変形性、耐化学薬品性、難燃性、電気絶縁性に優れ、温水配管材、工業用板、絶縁シート、家屋・車両用内装材等の建築部材、工業部材、電気機器部材等の広範な用途に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】特に硬質分野においては必要な硬さから、可塑剤量は極力抑えるか、あるいは使用しないことが通常である。しかしこのような場合、成形温度が塩素化塩化ビニルの分解温度に近い場合、分解を伴ったり、あるいは流動性が不充分であるために均質な成形物が得られず物性の低下や外観の劣化をもたらした。特に塩素含有量が多い場合、著しく流動性の低

下を伴い生産工程上好ましくない。また、塩素化塩化ビニル樹脂はその剛直な骨格より本質的に耐衝撃性が低い。

【0004】これら欠点を解決するために種々の方法がなされているがすべてを満足する方法はこれまで見出されていないのが現状である。例えば、耐衝撃性を改良するために ABS 樹脂、MBS 樹脂等を配合した場合、成形性がさらに低下したり、また成形性改良のためにステアリルアルコール等の添加剤を用いた場合には、耐熱変形性が低下するといったように目的以外の性能については何ら改良されておらず、場合によっては低下を伴うといったことがあげられる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点を解決するべくなされた以下の発明である。すなわち、下記の発明である。塩素化塩化ビニル樹脂 100 重量部、および塩化ビニル単量体とポリオキシアルキレン鎖を有するマクロマーとの共重合体からなる塩化ビニル系共重合体 1～50 重量部、からなる塩素化塩化ビニル樹脂組成物。

【0006】塩化ビニル単量体とポリオキシアルキレン鎖を有するマクロマーとの共重合体において、共重合体中の各重合した単位の割合（共重合した単量体の合計に対する各単量体の割合に同じ）はポリオキシアルキレン鎖を有するマクロマーの重合した単位が 2～40 重量%、特に 5～35 重量%が好ましい。

【0007】2 重量%未満であると得られる塩化ビニル系共重合体を塩素化塩化ビニル樹脂に添加した場合、塩素化塩化ビニル系樹脂の流動性、耐衝撃性に大きな効果がなく、また 40 重量%を超えると得られる塩化ビニル系共重合体と塩素化塩化ビニル樹脂の熔融粘度が著しく異なるため混和性が不充分となり成形条件による影響を受けやすい。

【0008】ポリオキシアルキレン鎖を有するマクロマーは、少なくとも 1 個、特に 1 個のみの付加重合性不飽和基と、少なくとも 1 個のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物である。ポリオキシアルキレン鎖は、2 以上のポリオキシアルキレン鎖が連結した構造を有していてもよく、直鎖状のものであっても分岐を有するものであってもよい。ポリオキシアルキレン鎖部分の分子量（オキシアルキレン基の合計の分子量）は 500 以上、特に 1000 以上が好ましい。最も好ましくは 2000 以上である。上限は、特に限定されるものではないが 15000 程度が好ましい。マクロマーの分子量としては、500～15000、より好ましくは 1000～12000 である。特に好ましいマクロマーの分子量は 3500～10000 である。

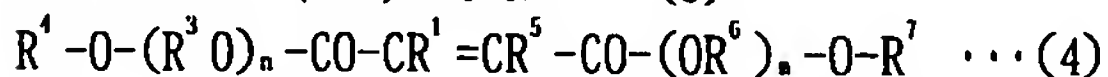
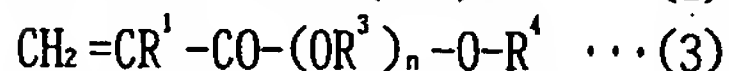
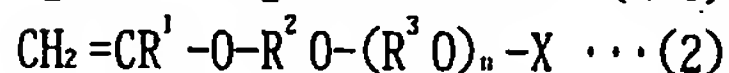
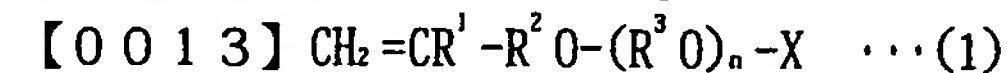
【0009】分子量が 500 未満であるとそれを塩化ビニルと共重合した塩化ビニル系共重合体の物性が塩化ビニル単独重合体のそれとほとんど変わらず、塩素化塩化

ビニルに添加した場合に期待する効果が十分に得られない。また分子量が15000を超えると粘度が高いために取扱いが困難となりやすく、またそれを塩化ビニルと共重合した塩化ビニル系共重合体は粒径が大きく塊状となりやすく、塩素化塩化ビニルとの混和性が低下しやすい。

【0010】ポリオキシアルキレン鎖を構成するオキシアルキレン基としては、炭素数2~18、特に2~6のオキシアルキレン基が好ましい。ポリオキシアルキレン鎖はこのオキシアルキレン基の1種以上の連鎖からなる。好ましいオキシアルキレン基は、オキシプロピレン基、オキシエチレン基、1, 2-オキシブチレン基、2, 3-オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基などである。特に、オキシプロピレン基のみからなるか、オキシプロピレン基とオキシエチレン基のランダムあるいはブロック共重合鎖からなるポリオキシアルキレン鎖が好ましい。

【0011】マクロマーは通常ポリオキシアルキレン鎖の一端に付加重合性不飽和基を有する有機基を有し、他の末端に水酸基や有機残基を有する。また、ある場合には2以上のポリオキシアルキレン鎖を連結する連結基に付加重合性不飽和基が存在していてもよい。付加重合性不飽和基を有する有機基としては、たとえばビニル基、アリル基、メタリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、およびこれらの基を有する有機基などがある。これらの基を有する有機基としては、たとえば、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレートなどから水酸基の水素原子を除いた残基がある。付加重合性不飽和基を有する連結基としてはたとえば不飽和カルボン酸残基がある。付加重合性不飽和基を有する有機基以外の末端基は特に限定されず、水酸基のほか、アルキル基やアシル基などの有機基であってもよい。

【0012】マクロマーの具体例としてはたとえば次の式(1)~(4)で表されるようなマクロマーがあるがこれらに限定されるものではない。



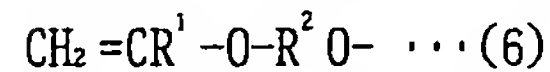
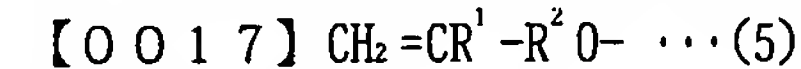
但し、(1)~(4)において R^1 , R^5 は水素または炭素数1~6のアルキル基、 R^2 は炭素数1~16のアルキレン基、 R^3 , R^6 は炭素数2~18のアルキレン基または炭素数2~18のハロアルキレン基、 R^4 , R^7 は炭素数1~8のアルキル基または炭素数1~8のアルキルカルボニル基、 n , m は6~400の整数を示し、 X は水素、炭素数1~6のアルキル基または炭素数1~8のアルキルカルボニル基を示す。

【0014】上記(1)~(4)中、 $(\text{R}^3\text{O})_n$ 、 $(\text{OR}^3)_n$ 、または、 $(\text{OR}^6)_m$ の部分はアルキレンオキシドが開環重合した

重合体鎖を示すが、1種のアルキレンオキシドが単独重合した単独重合体鎖のみに限定されず、2種以上のアルキレンオキシドがブロック状あるいはランダム状に共重合した共重合体鎖でもよい。

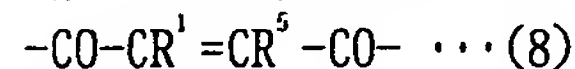
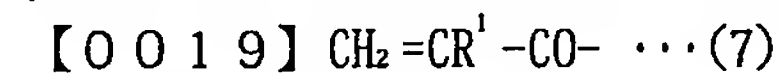
【0015】上記(1)~(4)で表されるポリエーテルマクロマーの製造方法は限定されないが、特に好ましい例を次に示す。

【0016】(A)分子内に塩化ビニルと共重合可能な下記一般式(5)あるいは(6)で表される不飽和基を1個有しかつ少なくとも1個の水酸基を有する開始剤にアルキレンオキシドを反応させて得る方法。



但し、(5)~(6)において R^1 は水素または炭素数1~6のアルキル基、 R^2 は炭素数1~16のアルキレン基を示す。

【0018】(B)分子内に1個の水酸基を有する開始剤にアルキレンオキシドを反応させて得られる一末端に水酸基を有するポリエーテル化合物と、分子内に塩化ビニルと共重合可能な下記一般式(7)あるいは(8)で表される不飽和基を1個有しかつ水酸基と反応する官能基を少なくとも1個有する化合物を反応させて得る方法。



但し、(7)~(8)において R^1 , R^5 は水素または炭素数1~6のアルキル基を示す。

【0020】(A)、(B)それぞれの方法について詳しく説明する。

【0021】(A)の方法としては、上記一般式(5)あるいは(6)で表される不飽和基を1個有しかつ少なくとも1個の水酸基を有する開始剤に当該公知の触媒の存在下アルキレンオキシドを反応させる方法である。特に触媒としては複合金属シアン化物錯体触媒が好ましい。

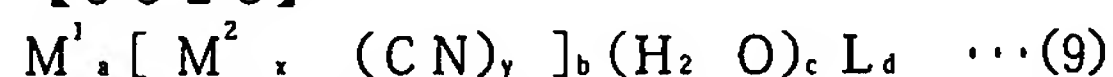
【0022】複合金属シアン化物錯体触媒を用いてポリエーテルを合成することは公知である。この触媒については、たとえば下記の米国特許に記載されている。

【0023】

USP 3278457, USP 3278458, USP 3278459。

【0024】複合金属シアン化物錯体は、前記公知例に示されているように下記一般式(9)の構造を有すると考えられる。

【0025】



ただし、 M^1 はZn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Al(III)、Sr(II)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mo(IV)、Mo(VI)、W(IV)、W(VI)等であり、 M^2 はFe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ni(II)、V(IV)、V(V)等であり、Lは有機配位子であり、 a 、 b 、 x および

び y は金属の原子価と配位数により変わる正の整数であり、 c および d は金属の配位数により変わる正の数である。

【0026】アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、スチレンオキシドがあげられる。

【0027】前記一般式(5)あるいは(6)で表される不飽和基を1個有しかつ少なくとも1個の水酸基を有する開始剤としては下記一般式(10)または(11)で表されるものおよびそのアルキレンオキシド付加物がある。

【0028】 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{R}^2\text{OH} \cdots (10)$

$\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}-\text{R}^2\text{OH} \cdots (11)$

但し、(10)、(11)において R^1 は水素または炭素数1～6のアルキル基、 R^2 は炭素数1～16のアルキレン基を示す。

【0029】かかる開始剤としては特に、ビニルエーテル基、アリル基等を有するヒドロキシ化合物が好ましく、具体的にはアリルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、およびこれらのアルキレンオキシド付加物等があげられる。

【0030】これらのアルキレンオキシド付加物を開始剤として用いる場合は、目的マクロマーよりも低分子量であり、特に目的マクロマーの分子量の1/2以下の分子量を有するものが好ましい。特に好ましいこのアルキレンオキシド付加物の分子量は300～4000である。

【0031】複合金属シアン化物錯体触媒を用いて開始剤にアルキレンオキシドを反応させた場合得られる化合物の末端基は水酸基である。本発明のポリエーテルマクロマーの末端基は水酸基のままだが、この末端水酸基をアルキルエーテル化あるいはアルキルエステル化してもよい。アルキルエーテル化部分あるいはアルキルエステル化部分の炭素数は1～6が好ましい。

【0032】(B)の方法としては分子内に1個の水酸基を有する開始剤に前記した複合金属シアン化物錯体触媒の存在下前記アルキレンオキシドを反応させて得られる一末端に水酸基を有するポリエーテル化合物と、前記一般式(7)あるいは(8)で表される不飽和基を1個有しかつ水酸基と反応する官能基を少なくとも1個有する化合物を反応させる方法が好ましい。

【0033】この開始剤としては炭素数1～8のモノヒドロキシ化合物、およびこれらのアルキレンオキシド付加物等が好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、およびこれらのアルキレンオキシド付加物等がある。

【0034】そのアルキレンオキシド付加物としては、目的マクロマーよりも低分子量であり、特に目的マクロ

マーの分子量の1/2以下の分子量を有するものが好ましい。特に好ましいこのアルキレンオキシド付加物の分子量は300～4000である。

【0035】これら開始剤であるモノヒドロキシ化合物に複合金属シアン化物錯体触媒の存在下アルキレンオキシドを反応させて得られる一末端に水酸基を有するポリエーテル化合物は下記一般式(12)で表されるものである。

【0036】 $\text{R}^1-\text{O}-(\text{R}^3\text{O})_n-\text{H} \cdots (12)$

但し、(12)において R^3 は炭素数2～18のアルキレン基または炭素数2～18のハロアルキレン基、 R^1 は炭素数1～8のアルキル基または炭素数1～8のアルキルカルボニル基、 n は6～400の整数を示す。

【0037】アルキレンオキシドの使用量は開始剤1モルに対し等モル以上、好ましくは6～400モルが好ましい。さらに好ましくは6～250モルである。

【0038】前記一般式(7)あるいは(8)で表される不飽和基を1個有しかつ水酸基と反応する官能基を少なくとも1個有する化合物としては下記一般式(13)または(14)で表されるものが好ましい。

【0039】 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COCl} \cdots (13)$

$\text{ClCO}-\text{CR}^1=\text{CR}^5-\text{COCl} \cdots (14)$

但し、(13)、(14)において R^1 、 R^5 は水素または炭素数1～6のアルキル基を示す。

【0040】かかる化合物として、好ましくはアクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、マレイン酸ジクロリド、フマル酸ジクロリド等があげられる。

【0041】前記式(1)～(4)で表わされる化合物以外のマクロマーも使用できる。たとえば、ポリオキシアルキレンポリオールと重合性不飽和基とイソシアネート基を有する化合物との反応物などもマクロマーとして使用できる。

【0042】本発明で用いる塩素化塩化ビニル樹脂は当該公知の製造法によって得られるものでよく、代表的には溶液法、乾式法、液体塩素法、水懸濁法があげられる。60～75重量%の塩素含有量を有するものが好ましく、特に耐熱変形性の点から64～68重量%の塩素含有量を有するものが好ましい。

【0043】本発明で用いる塩化ビニル系共重合体の添加量としては、塩素化塩化ビニル樹脂100重量部に対して1～50重量部である。特に5～30重量部が好ましい。1重量部未満であると塩素化塩化ビニル樹脂に対してほとんど効果がなく、また50重量部を超えると塩素化塩化ビニル樹脂が柔らかくなり耐熱変形性を損ない好ましくない。

【0044】本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物は必要に応じて各種配合剤を配合して成形に供される。この塩素化塩化ビニル系樹脂組成物の成形方法としては、熱可塑性樹脂一般に適用される射出成形、押出成形、カレンダー加工等の方法があげられる。必要に応じて下記

のような配合剤を加え、ロールやミキサー等を用いて 150～180℃で 1～15 分間程度混練して、必要によりペレット化して製造される。

【0045】使用し得る配合剤としては塩素化塩化ビニル樹脂用安定剤、滑剤、顔料、帯電防止剤、老化防止剤、充填剤、発泡剤、難燃剤等がある。

【0046】これら配合剤の代表的なものとしては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫メルカプタイド等の有機錫系熱安定剤、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の脂肪族カルボン酸塩類、無機安定剤、エポキシ化大豆油等のエポキシ化合物、有機リン酸塩、有機亜リン酸塩等の安定剤、ワックス、金属石鹸類、高級脂肪酸等の滑剤、カーボンブラック、水和ケイ酸カルシウム、シリカ、炭酸カルシウム等の充填剤、等がある。

【0047】

【実施例】以下に本発明を実施例等により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例等に限定されるものではない。なお量を表す「部」は重量部をいう。

【0048】【合成例 1】平均分子量 1950 の 4-ヒドロキシブチルビニルエーテルプロピレンオキシド付加物 300 部およびヘキサシアノコバルト酸亜鉛錯体触媒 0.39 部を窒素ガスで置換した加圧反応型リアクター中に加え、次に内温を 120℃に加熱し、プロピレンオキシド 1000 部を 2 時間かけて徐々に添加し、その後 120℃で 3 時間反応させた。次いで未反応のプロピレンオキシドを減圧留去し、淡黄色粘稠液体を得た。このものの粘度は 2200 cps (75℃)、末端定量法による分子量は 7879 であった。以下これをマクロマー A という。

【0049】マクロマー A 200 部、部分ケン化ポリビニルアルコール（日本合成化学製ゴーセノール KH-20）3 部、アゾビスイソブチロニトリル 0.81 部、および純水 4800 部を別に用意した加圧反応型リアクター中に加え、窒素ガスで置換後、塩化ビニル単量体 1400 部を仕込んだ。60℃で 6 時間反応させたのち、未反応の単量体を回収し、次いで脱水乾燥し、粉末状の重合体 1190 部を得た。以下これを塩化ビニル系共重合体 A という。

【0050】【合成例 2】平均分子量 1120 のアリルアルコールプロピレンオキシド付加物 300 部およびヘキサシアノコバルト酸亜鉛錯体触媒 0.30 部を窒素ガスで置換した加圧反応型リアクター中に加え、次に内温を 120℃に加熱し、プロピレンオキシド 1000 部を 2 時間かけて徐々に添加し、その後 120℃で 2 時間反応させた。次いで未反応のプロピレンオキシドを減圧留去し、淡黄色粘稠液体を得た。このものの粘度は 350 cps (75℃)、末端定量法による分子量は 4450 であった。以下このアリルアルコールプロピレンオキシド付加物をマクロマー B という。

【0051】マクロマー B 300 部、部分ケン化ポリビニルアルコール（日本合成化学製ゴーセノール KH-20）3

部、アゾビスイソブチロニトリル 0.70 部、および純水 4500 部を別に用意した加圧反応型リアクター中に加え、窒素ガスで置換後、塩化ビニル単量体 1200 部を仕込んだ。60℃で 8 時間反応させたのち、未反応の単量体を回収し、次いで脱水乾燥し、粉末状の重合体 1240 部を得た。以下これを塩化ビニル系共重合体 B という。

【0052】【合成例 3】平均分子量 1510 の 1-ブタノールプロピレンオキシド付加物 250 部およびヘキサシアノコバルト酸亜鉛錯体触媒 0.40 部を窒素ガスで置換した加圧反応型リアクター中に加え、次に内温を 120℃に加熱し、プロピレンオキシド 1150 部を 2 時間かけて徐々に添加し、その後 120℃で 2 時間反応させた。次いで未反応のプロピレンオキシドを減圧留去し、淡黄色粘稠液体を得た。このものの粘度は 2050 cps (75℃)、末端定量法による分子量は 7865 であった。次いで別に用意しておいた 2 リットルの 4 ツロフラスコにこの粘稠液体 300 部を入れ 120℃で 2 時間減圧脱気した後、n-ヘキサン 400 部、トリエチルアミン 4.63 部を加え、窒素下 69℃で攪拌しながら、アクリル酸クロリド 4.14 部を 30 分かけて徐々に添加した。滴下後 69℃で 8 時間反応した後、吸引濾過し、トリエチルアミン塩酸塩を除去し、次いで n-ヘキサンを減圧留去した。得られた淡黄色粘稠液体の水酸基価は 0 (mgKOH/g) で、粘度は 2060 cps (75℃) であった。以下これをマクロマー C という。

【0053】マクロマー C 100 部、部分ケン化ポリビニルアルコール（日本合成化学製ゴーセノール KH-20）3 部、アゾビスイソブチロニトリル 0.81 部、および純水 4500 部を別に用意した加圧反応型リアクター中に加え、窒素ガスで置換後、塩化ビニル単量体 1400 部を仕込んだ。60℃で 6 時間反応させたのち、未反応の単量体を回収し、次いで脱水乾燥し、粉末状の重合体 1120 部を得た。以下これを塩化ビニル系共重合体 C という。

【0054】【合成例 4】平均分子量 1510 の 1-ブタノールプロピレンオキシド付加物 500 部およびヘキサシアノコバルト酸亜鉛錯体触媒 0.40 部を窒素ガスで置換した加圧反応型リアクター中に加え、次に内温を 120℃に加熱し、プロピレンオキシド 1150 部を 2 時間かけて徐々に添加し、その後 120℃で 2 時間反応させた。次いで未反応のプロピレンオキシドを減圧留去し、淡黄色粘稠液体を得た。このものの粘度は 430 cps (75℃)、末端定量法による分子量は 4760 であった。次いで別に用意しておいた 2 リットルの 4 ツロフラスコにこの粘稠液体 300 部を入れ 120℃で 2 時間減圧脱気した後、n-ヘキサン 400 部、トリエチルアミン 3.82 部を加え、窒素下 69℃で攪拌しながら、フマル酸ジクロリド 5.78 部を 30 分かけて徐々に添加した。滴下後 69℃で 8 時間反応した後、吸引濾過し、トリエチルアミン塩酸塩を除去し、次いで n-ヘキサンを減圧留去した。得られた淡黄色粘稠液体の水酸基価は 0 (mgKOH/g) で、粘度は 2550 cps (75℃) であった。以下これをマクロマー D という。

【0055】マクロマーD 50部、部分ケン化ポリビニルアルコール（日本合成化学製ゴーセノール KH-20）3部、アゾビスイソブチロニトリル0.81部、および純水4350部を別に用意した加圧反応型リアクター中に加え、窒素ガスで置換後、塩化ビニル単量体1400部を仕込んだ。60℃で6時間反応させたのち、未反応の単量体を回収し、これを脱水乾燥し、粉末状の重合体1070部を得た。以下これを塩化ビニル系共重合体Dという。

【0056】【実施例1】塩素化塩化ビニル樹脂 100部（日本カーバイド工業株式会社製ニカテンプT-241（塩素含有量64.5重量%））、塩化ビニル系共重合体A 10部、有機錫系熱安定剤（旭電化工業株式会社製MARK 1292）2部およびステアリン酸0.5部を配合し6インチのテストロール機を用いて15rpmで180℃、5分間混練を行い引き延した後、プレスにて200kg/cm²、180℃、3分間の条件でプレスシートを成形した。このプレスシートの各物性の測定結果を表1に示す。なお、塩素化塩化ビニル系樹脂成形物の物性は以下の基準に準拠して測定した。

【0057】引張強度；JIS K7113、熱変形温度；JIS K7207（曲げ応力18.5kgf/cm²）、アイゾット衝撃値；JIS K7110、流動性；高化式フロー（荷重120kgf、試料1.5g、ダイス径1mm×長さ10mm）を用いて180℃における熔融粘度にて評価した。

【0058】【実施例2】塩化ビニル系共重合体Aにかえて、塩化ビニル系共重合体Bを5部使用した以外は実施例5と同様にしてプレスシートを作製した。各物性測定結果を表1に示す。

【0059】【実施例3】塩化ビニル系共重合体Aにかえて、塩化ビニル系共重合体Bを10部使用した以外は実施例5と同様にしてプレスシートを作製した。各物性測定結果を表1に示す。

【0060】【実施例4】塩化ビニル系共重合体Aにかえて、塩化ビニル系共重合体Cを20部使用した以外は実施例5と同様にしてプレスシートを作製した。各物性測定結果を表1に示す。

【0061】【実施例5】塩化ビニル系共重合体Aにかえて、塩化ビニル系共重合体Dを50部使用した以外は実施例5と同様にしてプレスシートを作製した。各物性測

定結果を表1に示す。

【0062】【比較例1】塩化ビニル系共重合体A～Dを使用せず塩素化塩化ビニル樹脂のみを使用し、実施例5と同様にしてプレスシートを作製した。各物性測定結果を表1に示す。

【0063】【比較例2】4-ヒドロキシブチルビニルエーテル 200部、部分ケン化ポリビニルアルコール（日本合成化学製ゴーセノール KH-20）3部、アゾビスイソブチロニトリル0.81部、および純水4800部を別に用意した加圧反応型リアクター中に加え、窒素ガスで置換後、塩化ビニル単量体1400部を仕込んだ。60℃で6時間反応させたのち未反応の単量体を回収し、次いで脱水乾燥し、粉末状の重合体1210部を得た。

【0064】得られた重合体6部、塩素化塩化ビニル樹脂 100部（日本カーバイド工業株式会社製ニカテンプT-241（塩素含有量64.5重量%））、有機錫系熱安定剤（旭電化工業株式会社製MARK 1292）2部およびステアリン酸0.5部を配合し実施例5と同様にしてプレスシートを作製した。各物性測定結果を表1に示す。

【0065】【比較例3】塩化ビニル系共重合体Aにかえて、ステアリルアリコール 2部を使用した以外は実施例5と同様にしてプレスシートを作製した。各物性測定結果を表1に示す。

【0066】【比較例4】塩化ビニル系共重合体Aにかえて、ステアリルアリコール 5部を使用した以外は実施例5と同様にしてプレスシートを作製した。各物性測定結果を表1に示す。

【0067】【比較例5】塩素化塩化ビニル樹脂 100部（日本カーバイド工業株式会社製ニカテンプT-241（塩素含有量64.5%））、MBS樹脂 5部（鐘淵化学工業株式会社製カネエースB-22）、有機錫系熱安定剤（旭電化工業株式会社製MARK 1292）2部およびステアリン酸0.5部を配合し、実施例5と同様にしてプレスシートを作製した。各物性測定結果を表1に示す。

【0068】【比較例6】実施例7で用いた塩化ビニル系共重合体Bにかえて塩化ビニル樹脂（重合度800）7.6部、マクロマーB2.4部を使用した以外は実施例5と同様にしてプレスシートを作製したが、表面のべとつきが多く物性評価を行えなかった。

【0069】

【表1】

	引張強度 (kg/cm ²)	熱変形温度 (℃)	衝撃値 (kJ/m ²)	熔融粘度 (×10 ⁵ poise)
実施例 1	578	93.2	11.3	1.95
実施例 2	575	94.0	10.2	2.23
実施例 3	568	92.1	15.6	1.14
実施例 4	582	93.5	12.2	2.01
実施例 5	583	93.0	12.7	1.90
比較例 1	580	94.5	3.5	9.85
比較例 2	425	91.1	3.8	8.21
比較例 3	574	89.0	3.4	2.33
比較例 4	570	86.8	3.4	1.44
比較例 5	553	92.8	15.1	11.28
比較例 6	べとつき多く測定不可			

【0070】

【発明の効果】本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物は、熱変形温度、耐衝撃性、流動性に優れた組成物であり、従来技術では成し得なかった特性バランスに優れるものである。本組成物中の塩化ビニル系共重合体は塩化ビニル単量体に基づく単位よりなる主鎖とポリオキシアルキレン鎖が側鎖に分岐した構造の共重合体であり、剛直な骨格の主鎖と柔軟な側鎖が機能的に分離した重合体であり、塩素化塩化ビニルとの混和性に優れる。該塩化ビニル系共重合体を塩素化塩化ビニル樹脂に配合した場合、塩素化塩化ビニルの長所である耐熱変形性を損なう*

*ことなく、著しい熔融粘度低減効果を示し、塩素化塩化ビニルの成形性を極めて向上させるだけでなく、耐衝撃性をも向上させる効果を有するものである。

【0071】これは、前述比較例6に示すようにポリオキシアルキレンと塩素化塩化ビニルおよび塩化ビニルとは基本的に相溶性に乏しいため、両成分が混じり合わず相分離構造を形成し、その結果、塩素化塩化ビニルの特性は維持しながら高温における側鎖ポリオキシアルキレンの低粘度化によるスベリ性付与と低ガラス転移点に由来する常温における衝撃吸収性による効果であると考えられる。

フロントページの続き

(72)発明者 小沢 茂幸
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内